

Monoethanolamine · Hydrobromide 의 結晶 構造

吳 廷 會 · 崔 柱 鉉* · 盧 台 寬** · 金 勳 婁

서울대학교 文理科大學 化學科
 (1973. 11. 19 접수)

The Crystal Structure of Monoethanolamine Hydrobromide

Chung Hoe Koo, Chahyun Choe*, Tae Sun Roe** and Hoon Sup Kim

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences
 Seoul National University, Seoul, Korea

(Received Nov. 19, 1973)

요 약. monoethanolamine 臭化水素酸鹽의 結晶 및 分子構造가 X-線 回折法에 依하여 解明되었다.

이 結晶은 三斜軸結晶系에 속하며, 空間群은 P1 이고 單位細胞에는 二個의 化學單位가 포함되어 있다. 세포상수는 $a=4.54 \text{ \AA}$, $b=7.45 \text{ \AA}$, $c=7.76 \text{ \AA}$, $\alpha=102.5^\circ$, $\beta=93.6^\circ$, 및 $\gamma=78.7^\circ$ 이다.

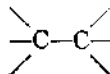
구조해석의 결과 monoethanolamine 의 臭化水素酸鹽은 鹽酸鹽과 동형결정구조임이 밝혀졌다.

Abstract. The crystal and molecular structure of monoethanolamine hydrobromide, $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2 \text{ HBr}$, has been determined by X-ray diffraction methods. The crystals are triclinic, space group P1 and unit cell contains two formula units and has dimensions $a=4.54$, $b=7.45$, $c=7.76 \text{ \AA}$ and $\alpha=102.5$, $\beta=93.6$, $\gamma=78.7^\circ$. The present structure determination confirmed that the structure of monoethanolamine hydrobromide is isomorphous with that of monoethanolamine hydrochloride.

結 論

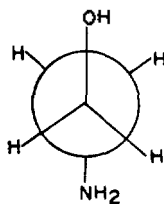
炭素-炭素單結合, —C—C— , 주위의 自由廻

轉은 여러가지 conformational isomer 가豫想되나 많은 acyclic carbohydrate 의 結晶構造를 檢討한 結果 特定한 conformational isomer 만이 結晶狀態에서 存在함이 알려졌다¹. monoethanolamine 의 鹽에 있어서, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 分子의

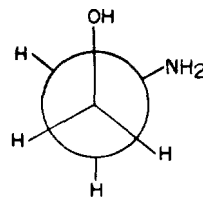


單結合을 中心으로하여 二개의 보다

安定한 conformational isomer 가豫想되는 데, 이것을 Newman projection 으로 表示하면 다음과 같다.



trans form



gauche form

*Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Chonnam National University, Kwangju, Korea

**Woo Sok Hospital, College of Medicine, Korea University, Seoul, Korea

이들中에서 *trans* 형이 *gauche* 형보다 安定한 isomer 일 것으로 豫測되나 monoethanolamine. HCl의 結晶構造解析結果로 부터 *gauche* 형이 安定함이 밝혀졌다².

本論文에서는 結晶狀態에서 HCl鹽과는 相異한 crystal field force를 갖는 HBr鹽內의 monoethanolamine分子的 conformation과 分子間水素結合의 關係를 HCl鹽과 比較檢討코져 한다.

實 驗

Monoethanolamine水溶液과 묽은 臭化水素酸을 當量 混合하여 室溫에서 서서히 蒸發시켜 無色針狀單結晶을 얻었다. 이 單結晶을 *a*, *b* 및 *c*軸에 따라 直徑이 各各 0.3 mm 程度의 圓柱形으로 整形한 後 各軸의 振動 및 Weissenberg 寫眞을 撮影하였으며 Weissenberg 寫眞 撮影時는 multiple film technique을 使用하였다. 單結晶의 密度는 benzene과 methylenebromide의 混合溶液을 使用하고 flotation method를 利用하여 測定한 結果 1.85 g/cm³이었다.

單位細胞常數와 空間群

Weissenberg 寫眞에서 얻은 單位細胞常數는 $a=4.54(\pm 0.03)$, $b=7.45(\pm 0.03)$, $c=7.76(\pm 0.04)$ Å, $\alpha=102.5(\pm 0.2)$, $\beta=93.6(\pm 0.2)$ 및 $\gamma=78.7(\pm 0.2)^\circ$, 單位細胞內의 化學單位數는 2이었으며 單位細胞의 體積은 251.4 Å³이었다. 空間群은 構造解明結果 P1로 決定되었다.

構 造 解 析

X-線 film 上에 投寫된 各回折斑點의 相對濃度는 時間間隔에 따른 回折強度의 差를 利用하여 만든 standard scale을 使用하여, visual method로 測定하였다. 各斑點의 相對濃도에 Lorentz 및 polarization factor에 對한 補正을 하여 構造因子, $|F_{hkl}|$, $|F_{0kl}|$ 의 값을 얻었다. 그러나 이때 absorption이나 extinction에 關한 補正은 省略하였다. 水素原子를 除外한 各原子의 座標決定은 單位細胞常數와 各斑點의 相對的 濃도가 monoethanolamine · HCl 結晶의 경우와 類似한 傾向性이 있기 때문에 isomorphous structure로 推定하고 monoethanolamine · HCl의 結晶構造解析에서 얻은 C, N, O 原子의 座標를 使用하고 Br 原子의 座標는 Cl 原子의 座標를 使用하여 二次元的인 構造因子 176 個를 計算한 結果 R 값이 0.36 이었다. 이는 isomorphous structure라는 推定이 正當함을 立證하는 것이다. 다음에는 block-diagonal least-squares program³을 使用하여 IBM 1130 computer를 써서 原子座標를 精密化하였다. 最終 R 값은 $F(hk0)$ 와 $F(0kl)$ 에 對하여 各各 0.08과 0.12이다. 이때 얻어진 phase와 $|F_o|$ 를 使用하여 Fourier 合成⁴을 한 結果 그 電子密度圖은 monoethanolamine · HCl의 경우와 類似하였다.

最終 原子座標와 溫度因子를 Table 1에 表示하며, 이 原子座標로 부터 計算한 構造因子, $|F_{cal}|$ 와 實驗에서 얻은 構造因子, $|F_{obs}|$ 값을 Table 2에 記載하였다.

Table 1. Final parameters of atoms. The estimated standard deviations given in parentheses refer to the last decimal position.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Br	0.062(6)	0.224(4)	0.206(4)	2.5(5)
N	0.672(7)	0.880(5)	0.212(6)	2.4(5)
O	0.221(7)	0.808(5)	0.423(6)	3.2(5)
C (1)	0.467(8)	0.662(5)	0.343(5)	2.1(5)
C (2)	0.556(8)	0.698(5)	0.174(5)	2.6(5)

Table 2. Observed and calculated structure factors for monoethanolamine hydrobromide.
The columns are: Index, $|F_{obs}|$, F_{cal} .

0	0	2	57.33	61.45	0	1	6	35.72	26.94	0	8	-4	19.75	17.66
0	0	3	47.05	44.11	0	2	6	10.12	9.34	0	1	-5	22.50	17.35
0	0	4	16.89	15.04	0	3	6	29.75	24.85	0	2	-5	46.54	43.04
0	0	5	41.54	43.22	0	4	6	12.24	12.76	0	3	-5	22.59	25.41
0	0	7	21.99	22.06	0	5	6	12.41	12.54	0	4	-5	28.20	24.29
0	0	8	14.76	13.90	0	6	6	8.53	10.07	0	5	-5	20.08	18.64
0	0	9	11.57	9.94	0	1	7	9.01	8.08	0	6	-5	9.02	9.20
0	1	0	17.80	16.59	0	2	7	10.79	10.83	0	7	-5	16.72	13.86
0	2	0	73.90	74.00	0	3	7	10.88	10.48	0	9	-5	5.11	10.89
0	3	0	25.88	24.78	0	5	7	7.51	9.03	0	1	-6	24.41	22.33
0	4	0	24.44	24.79	0	1	8	11.69	9.98	0	3	-6	21.54	19.76
0	5	0	21.35	20.54	0	2	8	14.38	13.45	0	4	-6	19.99	16.43
0	6	0	9.95	9.54	0	3	8	5.87	6.89	0	5	-6	16.24	13.46
0	7	0	17.97	18.68	0	1	9	12.53	10.30	0	6	-6	19.21	18.40
0	9	0	14.09	13.23	0	0	-7	30.05	22.06	0	7	-6	7.55	5.77
0	1	1	29.78	29.43	0	0	-8	18.64	13.90	0	8	-6	12.27	11.06
0	2	1	26.66	21.61	0	0	-9	7.99	9.94	0	1	-7	2.90	1.65
0	3	1	49.14	39.65	0	2	-1	6.45	7.31	0	2	-7	25.20	23.97
0	4	1	39.43	34.84	0	3	-1	50.74	44.39	0	4	-7	19.99	19.27
0	5	1	26.47	24.58	0	4	-1	19.96	19.66	0	6	-7	17.16	14.33
0	6	1	28.84	28.70	0	5	-1	31.67	28.76	0	7	-7	8.49	7.53
0	7	1	7.74	6.53	0	6	-1	19.58	17.56	0	1	-8	17.88	15.82
0	8	1	14.14	13.97	0	7	-1	11.82	12.24	0	2	-8	9.99	7.97
0	1	2	43.32	42.85	0	8	-1	9.76	10.76	0	3	-8	25.04	20.57
0	2	2	37.66	30.32	0	1	-2	23.67	27.81	0	5	-8	19.96	16.15
0	3	2	44.51	33.18	0	2	-2	49.28	51.15	0	6	-8	6.26	6.02
0	5	2	17.42	18.80	0	3	-2	11.63	11.50	0	7	-8	8.06	8.07
0	7	2	9.25	13.32	0	4	-2	40.73	39.71	0	1	-9	11.14	7.25
0	1	3	31.99	24.80	0	6	-2	29.28	30.29	0	2	-9	12.42	9.57
0	2	3	53.76	40.24	0	7	-2	10.48	12.72	0	3	-9	3.58	4.52
0	3	3	12.10	10.49	0	8	-2	15.91	15.19	0	4	-9	11.02	9.02
0	4	3	37.39	34.74	0	9	-2	9.76	10.98	0	5	-9	2.69	1.14
0	6	3	20.92	23.57	0	2	-3	25.61	25.89	1	-1	0	31.72	31.58
0	8	3	7.27	9.38	0	3	-3	52.54	51.65	1	-2	0	31.48	31.55
0	1	4	38.09	31.64	0	5	-3	31.14	27.79	1	-3	0	38.47	34.98
0	2	4	8.42	8.84	0	6	-3	6.96	7.08	1	-4	0	26.66	28.31
0	3	4	37.06	32.81	0	7	-3	13.13	12.62	1	-5	0	33.95	32.60
0	5	4	20.01	19.39	0	8	-3	7.77	7.46	1	-6	0	11.05	12.10
0	6	4	8.10	7.91	0	9	-3	5.87	7.52	1	-7	0	18.16	21.13
0	7	4	6.76	8.91	0	1	-4	20.18	18.96	2	-1	0	18.14	17.88
0	2	5	34.42	24.60	0	2	-4	14.83	14.62	2	-2	0	26.07	24.15
0	3	5	7.93	10.06	0	3	-4	19.12	16.11	2	-3	0	20.25	21.65
0	4	5	18.12	13.02	0	4	-4	26.79	25.48	2	-5	0	19.38	20.76
0	5	5	8.37	10.24	0	5	-4	10.09	10.07	2	-7	0	10.91	13.12
0	6	5	8.37	8.62	0	6	-4	32.63	28.52	3	-1	0	37.61	38.43

Table 2. Continue

3	-3	0	29.56	30.99	1	8	0	7.09	9.96	3	5	0	10.98	11.33
3	-4	0	6.62	8.04	1	9	0	4.77	7.64	3	6	0	23.82	23.86
3	-5	0	12.85	15.27	2	1	0	26.09	28.99	3	8	0	12.10	14.58
4	-1	0	24.06	24.04	3	2	0	34.72	32.96	4	1	0	29.75	27.91
4	-3	0	11.48	12.86	2	3	0	26.78	27.02	4	2	0	12.44	14.26
4	-4	0	8.44	10.08	2	4	0	34.09	35.28	4	3	0	15.46	18.25
4	-5	0	6.45	6.82	2	6	0	26.79	24.78	4	4	0	12.37	14.68
5	-1	0	8.54	10.92	2	7	0	6.50	7.48	4	6	0	10.67	12.12
1	2	0	49.25	49.24	2	8	0	10.33	12.54	4	8	0	11.31	10.60
1	3	0	25.25	23.49	2	9	0	4.27	6.88	5	1	0	13.32	14.30
1	4	0	34.05	34.83	3	1	0	27.26	29.06	5	3	0	14.48	15.46
1	5	0	21.08	20.54	3	2	0	18.40	19.04	5	5	0	8.34	11.07
1	6	0	16.90	18.76	3	3	0	17.45	19.72	5	6	0	3.12	5.22
1	7	0	10.04	11.19	3	4	0	23.38	24.56					

Table 3. Interatomic distances and angles.

Symmetry code			
<i>a</i> :	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>b</i> :	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i> -1
<i>c</i> :	<i>x</i> -1	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>d</i> :	<i>x</i> +1	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>e</i> :	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i> +1
<i>f</i> :	1- <i>x</i>	1- <i>y</i>	- <i>z</i>
<i>g</i> :	- <i>x</i>	1- <i>y</i>	1- <i>z</i>
<i>h</i> :	<i>x</i> +1	<i>y</i> +1	<i>z</i>
<i>j</i> :	<i>x</i>	<i>y</i> +1	<i>z</i>
<i>l</i> :	<i>x</i> -1	<i>y</i> -1	<i>z</i>
<i>m</i> :	<i>x</i>	<i>y</i> -1	<i>z</i>
<i>n</i> :	- <i>x</i>	- <i>y</i>	- <i>z</i>
<i>p</i> :	- <i>x</i>	2- <i>y</i>	1- <i>z</i>

Intramolecular distances		Intermolecular distances	
C(1)-C(2)	1.49 Å	Br.....N(<i>l</i>)	3.40 Å
C(1)-O	1.46	Br.....N(<i>m</i>)	3.39
C(2)-N	1.51	Br.....N(<i>f</i>)	3.40
		Br.....O(<i>g</i>)	3.29
		N.....O(<i>d</i>)	2.93
		O.....O(<i>p</i>)	3.19*
			*non-hydrogen bond

Angles involving nonhydrogen atoms	
∠ O-C(1)-C(2)	111°
∠ C(1)-C(2)-N	109°

構造에 대한 考察

Table 1 에 기재된 原子座標로부터 계산한 原子間距離와 角을 Table 3 에 表示하였으며 molecular dimension 을 Fig. 1 에 圖示하였다. 原子間距離와 角은 本實驗의 精密度로 보아 實驗誤差範圍內에서 이미 알려진 類似한 構造의 化合物에서 밝혀진 距離와 角과 比較하여 大략 一致함을 보여주고 있다. HBr 鹽에서 monoethanolamine 分子의 O-C-C-N conformation

은 HCl 鹽과는 結晶內 環境의 相異함에도 不拘하고 同一한 *gauche* 型을 하고 있으며 dihedral angle 은 約 63° 로서 두 鹽이 同一한 값을 가지고 있다(Fig. 2 를 보라, 大韓化學會誌 第16卷 第1號에 發表된 monoethanolamine 鹽酸鹽의 結晶構造에서 dihedral angle 이 90° 로 記載된 것은 63°의 誤記임을 밝혀둔다).

分子間 結合關係는 Fig. 3a 및 b 에 圖示한 바와 같이 N...Br 水素結合 3個와 N...O 와

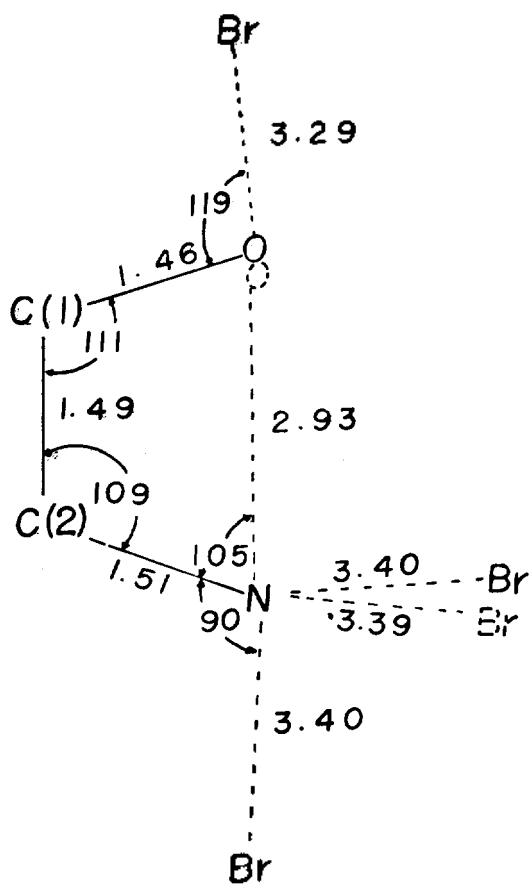


Fig. 1. Molecular dimensions in monoethanolamine. The dashed lines represent hydrogen bonds.

C(1)→C(2)

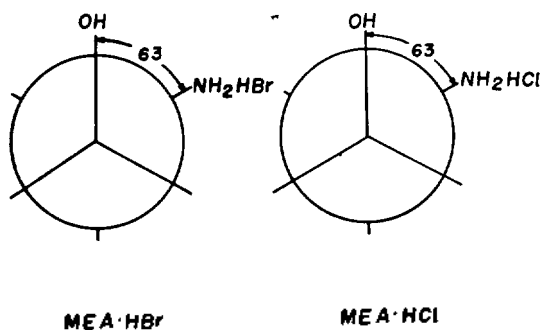


Fig. 2. The conformation angles of the C(1)-C(2) bond in monoethanolamine, shown in Newman projection.

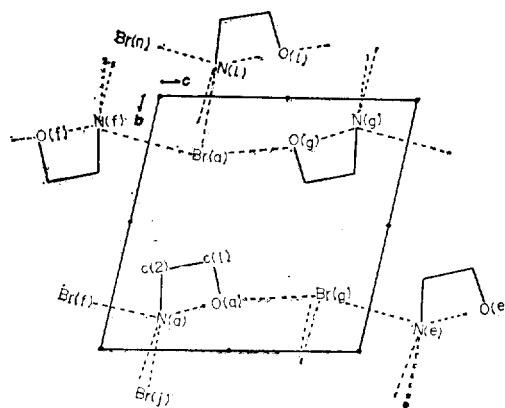


Fig. 3a. View of the structure along the *a* axis. The dashed lines represent hydrogen bonds.

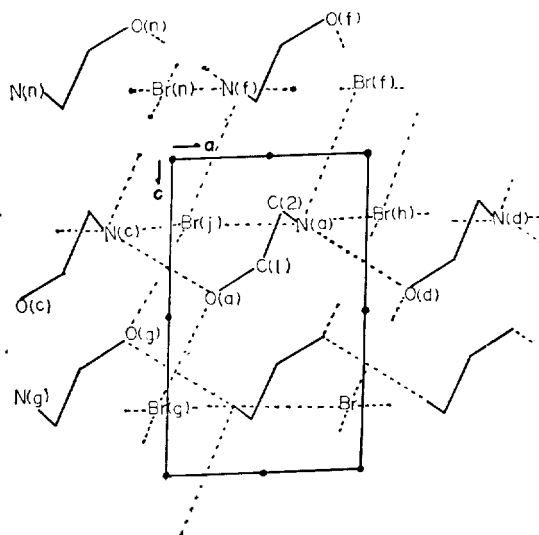
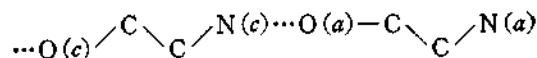
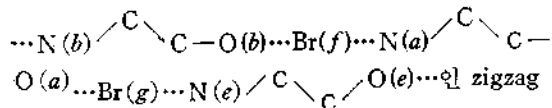


Fig. 3b. View of the structure along the *b* axis. The dashed lines represent hydrogen bonds.

O...Br 水素結合 各各 一個를 形成하고 있다. 이는 HCl鹽에서와 一致하고 있다. 주된 hydrogen bonding scheme 은 HCl鹽의 경우와 같이 *a* 軸에 따라서



$\cdots O(d) - C - C - N(d) \cdots$ 인 zigzag chain 과 *c* 軸에 따라서



인 zigzag chain 을 主 scheme 으로 하면서 (010)面에 平行한 二次元的인 水素結合의 network 를 形成하고 있다. b 軸 方向에는 van der Waals force 만으로 分子間 接觸을 하고 있다. 水素結合의 길이는 $N \cdots Cl$ 이 $3.15 \sim 3.28 \text{ \AA}$ 인데 比해 $N \cdots Br$ 은 $3.39 \sim 3.40 \text{ \AA}$, $O \cdots Cl$ 의 3.14 \AA 에 對해 $O \cdots Br$ 은 3.29 \AA , $O \cdots N$ 은 HCl 鹽과 HBr 鹽의 경우 各各 2.90 \AA 과 2.93 \AA 이다.

各鹽에서 單位細胞의 體積은 HBr 鹽의 경우가 251.4 \AA^3 이며 HCl 鹽의 경우가 234.2 \AA^3 이어서 그差는 17.2 \AA^3 이다. 한편 Br^- 및 Cl^- 의 이온結晶半徑(各各 1.92 \AA 및 1.72 \AA)과 兩鹽에 있어서 單位細胞內에 포함하고 있는 化學單

位數가 2개임을 아울러 考慮할 때 2개의 Br^- 와 2개의 Cl^- 사이의 體積差는 16.7 \AA^3 이다. 따라서 兩鹽의 單位細胞의 體積差는 단순히 서로 크기가 다른 이온의 置換效果라고 생각된다.

References

1. G. A. Jeffrey and H. S. Kim, *Carb. Hyd. Res.*, **14**, 207(1970)
2. 具廷會, 李五載, 申鉉昭, *J. Kor. Chem. Soc.*, **16**, 6(1972)
3. R. Shiono, Crystallographic computing programs for IBM 1130 system, Technical Report No. 49, Department of Crystallography, University of Pittsburgh, U. S. A., 1971
4. W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc (London) (A)* **123**, 537(1929)